

PATENT  
Customer No. 22,852  
Attorney Docket No. 07057.0056-00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of: )  
)  
Takuichi ARAI et al. ) Group Art Unit: Not Assigned  
)  
Application No.: Not Assigned ) Examiner: Not Assigned  
)  
Filed: November 7, 2003 )  
)  
For: PROTON CONDUCTION )  
MATERIAL AND METHOD OF )  
MANUFACTURING THE SAME )

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

**CLAIM FOR PRIORITY**

Sir:

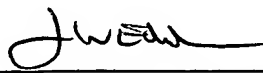
Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., Applicants hereby claim the benefit of the filing date of Japanese Patent Application Number 2002-325598, filed November 8, 2002, for the above-identified United States Patent Application.

In support of Applicants' claim for priority, a certified copy of the priority application is filed herewith.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,  
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

Dated: November 7, 2003

By:   
James W. Edmondson  
Reg. No. 33,871

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年11月 8日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-325598

[ST.10/C]:

[JP2002-325598]

出 願 人  
Applicant(s):

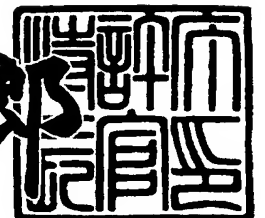
トヨタ自動車株式会社

M  
TSN02-2756  
03-215

2003年 6月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3044220

【書類名】 特許願

【整理番号】 P000013328

【提出日】 平成14年11月 8日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01M 8/02  
C08J 5/22

【発明の名称】 プロトン伝導材料

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 荒井 卓一

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 浜口 寛

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【代表者】 齋藤 明彦

【代理人】

【識別番号】 100081776

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 宏

【電話番号】 (052)583-9720

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009438

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

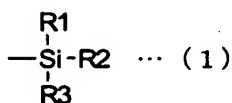
【発明の名称】 プロトン伝導材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主鎖と、該主鎖にグラフト化された複数の側鎖とをもつ分子構造を有し、強酸性官能基を該分子構造中にもつ高分子材料からなり、

該側鎖の少なくとも一部は、下式（１）で表される末端部分構造をもつことを特徴とするプロトン伝導材料。

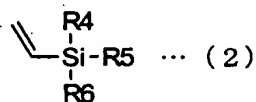
【化 1】



（式（１）中、R 1、R 2 及び R 3 はそれぞれ独立した炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基である。）

【請求項 2】 ビニル基をもつ単量体と、  
下式（２）で表される単量体

【化 2】



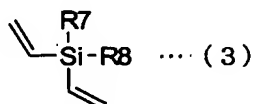
（式（２）中、R 4、R 5 及び R 6 はそれぞれ独立した炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基である。）

と、を含む混合物の重合体であって、

分子構造中に強酸性官能基をもつことを特徴とするプロトン伝導材料。

【請求項 3】 前記混合物は、更に、下式（３）で表される単量体を含む請求項 2 に記載のプロトン伝導材料。

【化 3】



（式（３）中、R 7 及び R 8 はそれぞれ独立した炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基である。）

【請求項 4】 前記ビニル基をもつ単量体は、スチレンを含み、

前記強酸性官能基は該スチレン由来のフェニル基に導入されている請求項 2 又は 3 に記載のプロトン伝導材料。

【請求項 5】 前記 R 1 ～ R 8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、*t*-ブチル基、フェニル基、トリメチルシロキシ基、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロフェニル基からそれぞれ選択される請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載のプロトン伝導材料。

【請求項 6】 前記式 (2) で表される単量体は、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリス (トリメチルシロキシ) シラン及び／又はビニル-*t*-ブチルジメチルシランである請求項 2 ～ 5 のいずれかに記載のプロトン伝導材料。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池、水電解、水素センサ、濃淡電池、除湿機等に好適に使用できるプロトン伝導材料に関する。特に詳しくは燃料電池の電極触媒層に好ましく適用できるプロトン伝導材料に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

固体高分子型燃料電池は、電解質膜と、その電解質膜の両面に設けられた触媒層とを有する。一般的に電解質膜と触媒層とは膜-電極複合体 (MEA) として構成される。

##### 【0003】

電解質膜は電池反応により生成したプロトンを良く伝導し、且つ導電性が低い材料であるプロトン伝導材料から構成される。固体高分子型燃料電池用として実用に耐えるプロトン伝導材料としては、ナフィオン (デュポン) を代表とするパーフルオロカーボンスルホン酸系高分子材料が主流である。

##### 【0004】

ナフィオン等のパーフルオロスルホン酸系高分子材料以外のプロトン伝導材料としては、メタロキサノポリマ (シロキサン結合を含む) により補強され、スルホン酸官能基を備えた高分子材料が検討されている (特許文献 1、2 等)。

## 【0005】

ところで、一般的に触媒層は触媒作用をもつ触媒微粒子をプロトン伝導材料中に分散した構造をもつ。電解質膜には、プロトン伝導性の他に両極反応ガスのクロスオーバーを防ぐ能力、つまりガスバリア性が必要である。一方、触媒層に含まれるプロトン伝導材料にはプロトン伝導材料で被覆された触媒微粒子の触媒活性点に反応ガスを供給できるようにガス透過性が高いことが望まれる。触媒層中に用いられるプロトン伝導材料の反応ガス透過性が低いと、反応点（三相界面）の形成に難がある。

## 【0006】

ナフィオンは水分の存在下で酸素等の反応ガス透過性を発揮するので、反応ガス透過性を制御するには常に含水率を調節する必要がある。含水率は高すぎてもフッラディング等の不具合を生じる場合がある。ナフィオンに限らず、吸湿性のプロトン伝導材料は、液体状態の水自身が反応ガスを溶解して材料中に反応ガスを透過させる。湿潤したプロトン伝導材料では反応ガス透過性の不足が問題となることは少ない。

## 【0007】

## 【特許文献1】

特開2001-11219号公報

## 【特許文献2】

特表平10-510090号公報

## 【0008】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、燃料電池の起動時等において触媒層中のプロトン伝導材料が乾燥している場合には反応ガスの移動媒体としての水分が十分に存在せず、触媒微粒子の触媒活性点への反応ガスの供給が充分でない。そのために触媒層が十分に湿潤していない状態では燃料電池の性能が十分に発揮できなかった。同様に、無加湿運転等の条件下では、触媒層中のプロトン伝導材料の含水率が十分に制御できないので、燃料電池の性能が十分に発揮できない。

## 【0009】

そこで本発明では、高いプロトン伝導性を有すると共に、含水率に関わらず高い反応ガス透過性を示すプロトン伝導材料を提供することを解決すべき課題とする。

【0010】

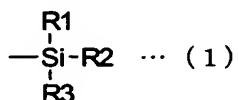
【課題を解決するための手段】

上記課題を解決する目的で本発明者は鋭意研究を行った結果、本発明のプロトン伝導材料として、主鎖と、該主鎖にグラフト化された複数の側鎖とをもつ分子構造を有し、強酸性官能基を該分子構造中にもつ高分子材料からなり、

該側鎖の少なくとも一部は、下式（１）で表される末端部分構造をもつことを特徴とするプロトン伝導材料を発明した（請求項１）。

【0011】

【化４】



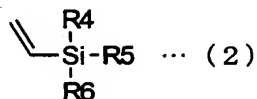
【0012】

（式（１）中、R１、R２及びR３はそれぞれ独立した炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基である。）

更に、本発明のプロトン伝導材料として、ビニル基をもつ単量体と、下式（２）で表される単量体

【0013】

【化５】



【0014】

（式（２）中、R４、R５及びR６はそれぞれ独立した炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基である。）

と、を含む混合物の重合体であって、

分子構造中に強酸性官能基をもつことを特徴とするプロトン伝導材料を発明した（請求項２）。



## 【0015】

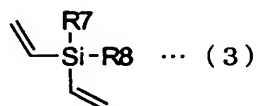
つまり、式（１）及び（２）に示すように、ケイ素に３つの炭化水素基等が結合した分子構造をプロトン伝導材料中に導入することで反応ガスの透過性が向上できる。導入した分子構造は炭化水素基等の間での相互作用が少なく且つ嵩高いために、プロトン伝導材料中に原子レベルでの隙間を生じさせる。プロトン伝導材料中に原子レベルでの隙間が増加すると、反応ガスの拡散係数が大きくなり、反応ガスの透過性が向上する。

## 【0016】

そして、前記混合物は、更に、下式（３）で表される単量体を含むことが好ましい（請求項３）。

## 【0017】

## 【化６】



## 【0018】

（式（３）中、R 7 及び R 8 はそれぞれ独立した炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基である。）

式（３）で表される単量体は反応ガス透過性の低下を防止できる架橋剤である。一般的に架橋剤により高分子鎖間を架橋すると、高分子鎖の運動性が減少することにより拡散係数が低下する。式（３）の単量体はケイ素に炭化水素基等を導入した構造であるために前述した理由で拡散係数の低下を抑制できる。

## 【0019】

また、前記ビニル基をもつ単量体は、スチレンを含み、前記強酸性官能基は該スチレン由来のフェニル基に導入されていることが好ましい（請求項４）。

## 【0020】

更に、前記 R 1 ～ R 8 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ｔ－ブチル基、フェニル基、トリメチルシロキシ基、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロフェニル基からそれぞれ選択されることが好ましい（請求項５）。より具体的には前記式（２）で表される単量体は、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリス（

トリメチルシロキシ) シラン及び／又はビニル－ $\alpha$ -ブチルジメチルシランであることが好ましい(請求項6)。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

本実施形態のプロトン伝導材料は燃料電池のMEAにおける触媒層に用いられる電解質として好適に使用できる。本実施形態のプロトン伝導材料は相対湿度0%において、ナフィオンよりも酸素透過係数が高い。例えば、ナフィオンの酸素透過係数が相対湿度0%において $8.4 \times 10^{-10}$ であるのに対して、本実施形態のプロトン伝導材料の酸素透過係数は $8.4 \times 10^{-10}$ より高く、好ましくは $2.0 \times 10^{-7}$ 以上程度である。本プロトン伝導材料の分子量は特に限定しないが使用時に水等に溶解しない大きさであることが好ましい。例えば、数万～数百万程度の分子量としたり、柔軟性を阻害しない範囲で3次元網目構造を形成することが好ましい。

#### 【0022】

本実施形態のプロトン伝導材料は前述の高分子材料のほかに、他の高分子化合物を混合して用いることができる。混合できる高分子化合物としては特に限定しないが、ナフィオン、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリスルホン酸、シリカゲル等が例示できる。他の高分子化合物を混合する場合には、本実施形態のプロトン伝導材料を混合後のプロトン伝導材料全体に対して、50質量%以上、より好ましくは60質量%以上含有することが好ましい。

#### 【0023】

##### 〔実施形態1〕

本実施形態のプロトン伝導材料は、主鎖と、その主鎖にグラフト化された側鎖とをもつ分子構造を有する高分子材料からなる。本明細書において、「主鎖」とは高分子材料を構成する高分子化合物分子のうちで相対的に最も長い鎖を意味し、「側鎖」は主鎖の途中で主鎖に結合する鎖を意味する。ここで、本実施形態のプロトン伝導材料を構成する高分子材料は、線状高分子であっても三次元網目状構造をもつ高分子であってもよいが、柔軟性の観点から線状分子からなることが

好ましい。

【0024】

主鎖及び側鎖の構造は特に限定されない。例えば炭素－炭素結合を主体とする構造や、ケイ素－酸素結合を主体とする構造を例示できる。具体的には、炭素－炭素結合を主体とする構造としては、ポリオレフィン及びその水素の一部乃至全部をフッ素で置換したフッ素置換オレフィン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリイミド等が例示できる。特に極性官能基を分子構造中にもたないもの、例えばポリオレフィン、ポリスチレン等が好ましい。

【0025】

ケイ素－酸素結合を主体とする構造としては、ポリシロキサンが挙げられる。主鎖上に存在する側鎖の数は特に限定しないが、主鎖の炭素－炭素結合（ケイ素－酸素結合）が2個～10個程度に1つの割合で側鎖をもつことが、高いプロトン伝導度、強度、酸素透過性のバランスの観点から好ましい。

【0026】

更に、本プロトン伝導材料は、側鎖の少なくとも一部が、式(1)で表される末端部分構造を有することを特徴とする。式(1)中のR1、R2及びR3は炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基を示す。側鎖の末端部分構造はすべて式(1)で表される構造をもつことが好ましい。また、本実施形態のプロトン伝導材料中において、式(1)で表される末端部分構造を質量比で5%以上、更には20%以上含有するように導入することが好ましい。

【0027】

R1～R3は、メチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、フェニル基、トリメチルシロキシ基、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロフェニル基からそれぞれ選択されることが好ましい。

【0028】

そして、本プロトン伝導材料中にはOH基、アミノ基、SO基、SH基等の極性官能基を有さないことが好ましい。極性官能基は相互作用が強く、反応ガスの拡散係数を低下させるおそれがあるからである。

【0029】

強酸性官能基としては特に限定しない。スルホン酸官能基、リン酸、アクリル酸、シラノール、カルビノール等が例示できる。強酸性官能基としては特にスルホン酸官能基が好ましい。強酸性官能基が本実施形態のプロトン伝導材料中に導入される部位については特に限定されない。強酸性官能基としてスルホン酸官能基を採用する場合には、主鎖または側鎖にフェニル基を導入し、そのフェニル基に対してスルホン酸官能基を導入することが好ましい。

## 【 0 0 3 0 】

本実施形態のプロトン伝導材料を製造する方法は特に限定されない。例えば主鎖に相当する分子鎖に側鎖をグラフト化することにより製造できる。主鎖に側鎖をグラフト化する方法としては、例えば主鎖上に高エネルギー線照射等の何らかの方法でラジカルを生成し、そのラジカルを基点にして側鎖を構成するモノマーを重合成長させることができる。そして、主鎖上に反応性の官能基を導入して、その官能基に側鎖を結合させるができる。また、側鎖の端部にビニル基等の重合性の官能基を付与し、主鎖を構成するモノマーと共に重合させて、主鎖を合成すると同時に側鎖を導入することもできる。

## 【 0 0 3 1 】

式（１）で表される末端部分構造は、式（１）に対応するトリアルキル（又はトリメチルシロキシ）クロロシラン、トリアルキル（又はトリメチルシロキシ）シラノール等を高分子材料又は高分子材料を形成する原料に反応させることで合成できる。

## 【 0 0 3 2 】

## 〔実施形態２〕

本実施形態のプロトン伝導材料は、ビニル基をもつ単量体と式（２）で表される単量体との混合物を重合した重合体である。ビニル基をもつ単量体と式（２）で表される単量体とは適正な条件下で重合体を形成する。重合はラジカル重合乃至はイオン重合等の一般的な方法により行うことができる。

## 【 0 0 3 3 】

ビニル基をもつ単量体としては特に限定しないが、スチレン、エチレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、３フッ化エチレン、４フッ化エチレン、アリル、

アクリルが例示できる。特にスチレンを採用することで、後述するように、強酸性官能基としてスルホン酸官能基を採用する場合におけるスルホン酸官能基の導入が容易となる。

#### 【 0 0 3 4 】

そして、ビニル基をもつ単量体としてはOH基、アミノ基、SO基、SH基等の極性官能基を有さないことが好ましい。極性官能基は相互作用が強く、製造されたプロトン伝導材料の反応ガスの拡散係数を低下させるおそれがあるからである。

#### 【 0 0 3 5 】

式(2)で表される単量体におけるR4、R5及びR6は独立して炭化水素基、フッ素置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基である。特にR4、R5及びR6はメチル基、エチル基、プロピル基、t-ブチル基、フェニル基、トリメチルシロキシ基、トリフルオロメチル基及びペンタフルオロフェニル基からそれぞれ選択されることが好ましい。なお、式(2)で表される単量体は前述したビニル基をもつ単量体の1種であるともいえる。

#### 【 0 0 3 6 】

式(2)で表される単量体としては、ビニルトリエチルシラン、ビニルトリス(トリメチルシロキシ)シラン及び／又はビニル-t-ブチルジメチルシランであることが特に好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

更に、混合物中に式(3)で表される単量体を含ませて重合することが好ましい。式(3)で表される単量体により高分子鎖間が架橋されるので、製造されるプロトン伝導材料の機械的強度が向上する。ここで、式(3)で表される単量体は式(1)と式(2)とで表される単量体に対して、0.5質量%～5質量%程度とすることが好ましい。

って、

本実施形態のプロトン伝導材料は分子構造中に強酸性官能基をもつ。強酸性官能基としては特に限定しない。スルホン酸官能基、リン酸、アクリル酸、シラノール、カルビノール等が例示できる。強酸性官能基としては特にスルホン酸官能

基が好ましい。強酸性官能基が本実施形態のプロトン伝導材料中に導入される部位については特に限定されない。強酸性官能基としてスルホン酸官能基を採用する場合には、ビニル基をもつ単量体、式(2)で表される単量体及び／又は式(3)で表される単量体にフェニル基を導入しておき、そのフェニル基に対してスルホン酸官能基を導入することが好ましい。フェニル基に対してスルホン酸官能基を導入する方法としては、発煙硫酸等によりスルホン化することで達成できる。

## 【0038】

## 【実施例】

## 〔試験試料の調製〕

## (試験試料1)

室温、窒素雰囲気下にて、ビニルトリエチルシラン〔式(2)で表される単量体において、R4、R5及びR6がすべてエチル基である化合物〕、スチレン及びジアリルメチルフェニルシラン〔式(3)で表される単量体において、R7がメチル基、R8がフェニル基である化合物〕をモル比で11:2:0.3で溶媒としてのメチレンクロライド中で混合物とした。

## 【0039】

混合物中に重合開始剤としてのAIBNを前述のモル比で0.01モル添加した溶液をガラス基板上に塗布し、70℃、12時間加熱してラジカル重合により薄膜を得た。この薄膜に対して60%発煙硫酸を4時間接触させ、スチレン由来のフェニル基をスルホン化した。その後、純水及びエタノールで良く洗浄した後に、乾燥して本試験試料のプロトン伝導材料薄膜を得た。

## 【0040】

## (試験試料2)

室温、窒素雰囲気下にて、ビニルトリス(トリメチルシロキシ)シラン〔式(2)で表される単量体において、R4、R5及びR6がすべてトリメチルシロキシ基である化合物〕、スチレン及びジアリルメチルフェニルシランをモル比で6:2:0.4で溶媒としてのメチレンクロライド中で混合物とした。

## 【0041】

混合物中に重合開始剤としての A I B N を前述のモル比で 0. 0 1 モル添加した溶液をガラス基板上に塗布し、7 0 ° C 1 2 時間加熱してラジカル重合により薄膜を得た。この薄膜に対して 6 0 % 発煙硫酸を 4 時間接触させ、スチレン由来のフェニル基をスルホン化した。その後、純水及びエタノールで良く洗浄した後に、乾燥して本試験試料のプロトン伝導材料薄膜を得た。

## 【 0 0 4 2 】

## (試験試料 3)

室温、窒素雰囲気下にて、ビニルー $\epsilon$ -ブチルジメチルシラン {式 (2) で表される単量体において、R 4 が $\epsilon$ -ブチル基、R 5 及び R 6 がメチル基である化合物}、スチレン及びジアリルメチルフェニルシランをモル比で 1 2 : 2 : 0. 5 で溶媒としてのメチレンクロライド中で混合物とした。

## 【 0 0 4 3 】

混合物中に重合開始剤としての A I B N を前述のモル比で 0. 0 1 モル添加した溶液をガラス基板上に塗布し、7 0 ° C 1 2 時間加熱してラジカル重合により薄膜を得た。この薄膜に対して 6 0 % 発煙硫酸を 4 時間接触させ、スチレン由来のフェニル基をスルホン化した。その後、純水及びエタノールで良く洗浄した後に、乾燥して本試験試料のプロトン伝導材料薄膜を得た。

## 【 0 0 4 4 】

## (試験試料 4)

ナフィオン 1 1 7 製の薄膜を本試験試料のプロトン伝導材料薄膜とした。

## 【 0 0 4 5 】

## 〔試験〕

## (プロトン伝導性の測定)

試験試料 1 ~ 4 の薄膜について、それぞれプロトン伝導度を測定した。プロトン伝導度の測定は雰囲気温度を 8 0 ° C とし、相対湿度を 3 0 %、6 0 %、9 0 % の 3 条件に変動した条件で、交流インピーダンス法にて測定を行った。各試験試料はそれぞれの雰囲気下で 2 時間保持して薄膜の含水量を平衡状態とした後にプロトン伝導性を測定した。

## 【 0 0 4 6 】

## (酸素透過係数の測定)

試験試料 1 ～ 4 の薄膜について、酸素透過係数を測定した。各試験試料の薄膜を隔壁とした 2 つの領域をもつ試験装置を用意した。2 つの領域はそれぞれガスの流入路と流出路とをもつ。2 つの領域の一方の流入路から A r ガスを 5 0 0 m L / 分で流通させ、他方の領域の流入路から空気を 5 0 0 m L / 分で流通させた。A r ガスを流した側の領域についてガスの成分分析をガスクロマトグラフで行い、空気中の各成分が薄膜を透過する量を評価した。

## 【 0 0 4 7 】

供給する空気には断続的に水蒸気を相対湿度が 9 0 % となるように添加した。水蒸気の添加、非添加により薄膜をウェット状態及びドライ状態の間で変化させた。そして、ウェット状態及び乾燥状態の間で、酸素等が各試験試料の薄膜を透過する量の変化を測定した。測定した酸素透過性の結果から各試験試料の薄膜の酸素透過係数を算出した。

## 【 0 0 4 8 】

## (結果)

各試験例の試験試料のプロトン伝導性を表 1 に、酸素透過係数を表 2 にそれぞれ示す。

## 【 0 0 4 9 】

【表 1.】

	相対湿度		
	30%	60%	90%
試験例 1	$5.0 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-2}$	$5.5 \times 10^{-2}$
試験例 2	$8.0 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-2}$
試験例 3	$3.0 \times 10^{-3}$	$7.0 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-2}$
試験例 4	$1.8 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-2}$	$8.7 \times 10^{-2}$

(S/cm)

## 【 0 0 5 0 】



【表 2】

	酸素透過係数( $\text{cm}^3 \text{cm}^{-1} \text{S}^{-1} \text{cmHg}^{-1}$ )	
	DRY(相対湿度0%)	WET(相対湿度90%)
試験例1	$7.3 \times 10^{-7}$	$2.5 \times 10^{-7}$
試験例2	$2.1 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-7}$
試験例3	$6.4 \times 10^{-7}$	$2.2 \times 10^{-7}$
試験例4	$8.4 \times 10^{-10}$	$4.9 \times 10^{-7}$

## 【0051】

表1から明らかなように、試験試料1～3の試験試料は相対湿度30～90%において代表的な従来のプロトン伝導材料である試験試料4のナフィオンとほぼ遜色のないプロトン伝導性を示している。

## 【0052】

表2から明らかなように、試験試料1～3の試験試料は相対湿度0%において代表的な従来のプロトン伝導材料である試験試料4のナフィオンに比べて3オーダー程度高い酸素透過係数を示している。従って、燃料電池の始動時等の触媒層中の含水率が低い場合でも十分な反応ガス透過性を発揮できるものと考えられる。また、試験試料1～3は相対湿度が0～90%の間で変化させても酸素透過係数の値の大きな変化は認められない。それに対して試験試料4では相対湿度の上昇に伴い、酸素透過係数の上昇が認められた。従って、試験試料1～3を触媒層中の触媒微粒子を分散させるプロトン伝導材料に採用することにより、燃料電池の水分量制御を省略できる可能性がある。燃料電池について水分量制御を省略できれば無加湿運転等の低コストな運転方法が採用できる。

## 【0053】

## 【発明の効果】

本発明のプロトン伝導材料は、分子構造中に式(1)で示す末端部分構造を有することで、高いプロトン伝導性を保ちながら、高い酸素透過係数を発揮できる。したがって、燃料電池の電極触媒層等のように、高い反応ガス透過係数が要求される用途に好適に適用できる。

## 【0054】

本発明のプロトン伝導材料は、式(1)で表される単量体を共重合させること

で、高いプロトン伝導性を保ちながら、高い酸素透過係数を発揮できる。したがって、燃料電池の電極触媒層等のように、高い反応ガス透過係数が要求される用途に好適に適用できる。

## 【 0 0 5 5 】

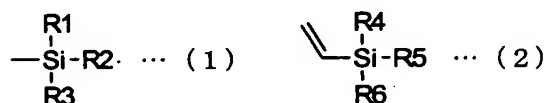
本発明のプロトン伝導材料の反応ガス（酸素）透過性は含水率が低くても発揮できる。したがって、本発明のプロトン伝導材料を燃料電池に適用したときに含水率を制御する必要がなくなるので、含水率を制御するための装置を簡略化できコストの低下が達成できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 含水率によらない反応ガス透過性を示すプロトン伝導材料の提供。

【解決手段】 強酸性官能基を分子構造中にもつ高分子材料からなり、式（１）で表される末端部分構造をもつプロトン伝導材料。ビニル基をもつ単量体と、式（２）で表される単量体との混合物の重合体からなるプロトン伝導材料。いずれも構造中に強酸性官能基をもつ。



（R 1 ～ R 6 はフッ素（無）置換炭化水素基又はトリメチルシロキシ基）

ケイ素に炭化水素基が結合した構造を導入すると、相互作用が少なく且つ嵩高いために原子レベルでの隙間が生じる。原子レベルでの隙間が増加すると、反応ガスの拡散係数が大きくなり、反応ガスの透過性が向上できる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 2 7 日
[変更理由]	新規登録
住 所	愛知県豊田市トヨタ町1番地
氏 名	トヨタ自動車株式会社